

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 12312B/07 ASAHI KASEI KOGYO 22.11.77-JA-139412 (+093003) (08.02.79) B01d-53/34 Simultaneous desulphurisation and denitrification of waste gas - using absorbent contg. iron chelate and alkali sulphite and redn. to sulphide | E36 J01 (E34) ASAHI 04.08.77 DT 2833-440 | E(5-L2, 31-F1, 31-H2, 31-N4, 33-C) J(1-E2A2). 94 |
| SO ₂ and NO _x are removed from waste gases and flue gases with an aq. absorption soln. contg. a Fe chelate complex (I) and an alkali sulphite (II), so that alkali S-oxides (III) which contain an alkali dithionate (IIIa), form in the soln. (III) are sepd. from (pt. of) the soln. by crystallisation and decomposed or reduced with a cpd. (IV) contg. C at < 700, pref. 850-1000°C, giving an alkali sulphide (V) and a gas contg. SO ₂ and CO ₂ . The mother liquor pref. is recycled. | | stages, the first at pH 9-12, giving alkali carbonate, and the second at pH 7-9, giving H ₂ S. The CO ₂ is freed from SO ₂ by treatment with the aq. absorption soln. and with the CO ₂ formed from the carbonate in the aq. absorption soln. The aq. soln. used for absorption of the SO ₂ is re-used as absorption soln., whilst the mother liquor freed from alkali (H) carbonate is used for the same purpose or for the prodn. of the (V) soln. Pt. of the gas contg. SO ₂ and CO ₂ can be reacted with the H ₂ S to form S. |
| ADVANTAGES (III) are converted to useful and valuable materials. | | EXAMPLE 1000 Nm ³ flue gas (contg. 2200 ppm SO ₂ , 300 ppm NO _x and 4.8 vol.% O ₂) were treated with a soln. contg. 0.2 mole/l Fe-EDTA complex, 0.3-0.4 mole/l Na ₂ SO ₃ , 0.8 mole/l Na ₂ SO ₄ and 0.6 mole/l Na ₂ S ₂ O ₄ , using 10 l soln./Nm ³ gas. Treatment was carried out for 6 min at 55-60°C and the pH was kept at 6-6.5 by adding 54 mole/l Na ₂ CO ₃ . The treated gas contained 20 ppm SO ₂ (99% removal) and 30 ppm NO _x (90% removal). 44 mole/h Na ₂ S ₂ O ₄ and 10 mole/h Na ₂ SO ₄ were formed. 110 l/h soln. were cooled to 10°C, then filtered, giving 14.5 kg/h crystals contg. 70% Na ₂ S ₂ O ₄ .2H ₂ O, 25% Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O and 5% H ₂ O. A sample of the crystals was dried at 120°C, then mixed with 55 g powdered coal (67.5% C, 5.5% H ₂ , 3.5% S, 8.0% O ₂ , 12.0% ash, 2.0% water, DT2833440+) |
| PREFERRED MATERIALS (I) is a complex of Fe(III) and/or Fe(II) with an aminopolycarboxylic acid, esp. EDTA, (II) is Na ₂ SO ₃ and (IV) is coal. | | |
| PROCESS (V) pref. is converted into an aq. soln. and reacted with CO ₂ (from the decompsn./redn. stage), giving an alkali carbonate and H ₂ S. This reaction can be carried out in 2 | | |

1.5% other) to 200 g crystals and heated at 900°C for 30 min. The prods. were a solid contg. 94.6% Na₂S, 1.9% Na₂S₂O₃ and 3.5% Na₂SO₃ (0% Na₂SO₄) and a gas contg. 33 vol.% (0.80 mole) SO₂ and 67 vol.% CO₂. (27pp016).

DT2833440

51

Int. Cl. 2:

B 01 D 53/34

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 33 440 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 33 440

21

Aktenzeichen:

P 28 33 440.9-43

22

Anmeldetag:

29. 7. 78

43

Offenlegungstag:

8. 2. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

4. 8. 77 Japan P 93003-77

22. 11. 77 Japan P 139412-77

54

Bezeichnung:

Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden aus Abgasen und Rauchgasen

71

Anmelder:

Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dr.-Ing.;
Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;
Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
5000 Köln u. 6232 Bad Soden

72

Erfinder:

Kitamura, Taketsugu; Takagi, Hitoshi; Kurashiki, Ikayama (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 33 440 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden aus Abgasen und Rauchgasen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Abgas und Rauchgas mit einer wässrigen Absorptionslösung, die einen Eisenchelatkomplex und ein Alkalisulfit enthält, zusammenführt und hierdurch Alkalischwefeloxyde, die ein Alkalidithionat enthalten, in der wässrigen Absorptionslösung bildet, die gebildeten und angereicherten Alkalischwefeloxyde von einem Teil oder der Gesamtmenge der wässrigen Absorptionslösung durch Kristallisation abtrennt und die abgetrennten Alkalischwefeloxyde zusammen mit einem kohlenstoffhaltigen Material einer Zersetzungs- und Reduktionsreaktion bei einer Temperatur von wenigstens etwa 700°C unterwirft und hierdurch ein Alkalisulfid und ein Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltendes Gas bildet.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die von den das Alkalidithionat enthaltenden Alkalischwefeloxyden abgetrennte Mutterlauge als wässrige Absorptionslösung zur weiteren Behandlung von Abgasen und Rauchgasen wiederverwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kohlenstoffhaltiges Material Kohle verwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzungs- und Reduktionsreaktion bei einer Temperatur von etwa 850° bis 1000°C durchführt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Eisenchelatkomplex einen Komplex des Eisen(III)-ions und/oder Eisen(II)-ions mit einer Aminopolycarbonsäure verwendet.

809886/1017

ORIGINAL INSPECTED

- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminopolycarbonsäure Äthylendiamintetraessigsäure verwendet.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalisulfit Natriumsulfit verwendet.
- 8) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalisulfid in eine wässrige Lösung überführt und die wässrige Lösung mit Kohlendioxyd umsetzt und hierbei ein Alkalicarbonat und Schwefelwasserstoff bildet.
- 9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion zwischen der wässrigen Lösung des Alkalisulfids und Kohlendioxyd in einem Zweistufenverfahren durchführt, wobei man die Reaktion bei einem pH-Wert von etwa 9 bis 12 unter Bildung von Alkalicarbonat und dann bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 9 unter Bildung von Schwefelwasserstoff durchführt.
- 10) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das vom Schwefeldioxyd freie Kohlendioxyd, das erhalten worden ist durch Behandlung eines in der Zersetzungs- und Reduktionsreaktion der Alkalischwefeloxyde mit einem kohlenstoffhaltigen Material gebildeten Gasgemisches aus Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd als Kohlendioxyd bei der Reaktion zwischen der wässrigen Lösung des Alkalisulfids und Kohlendioxyd verwendet.
- 11) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige Absorptionslösung und gleichzeitig das aus dem Carbonatrest in der wässrigen Absorptionslösung gebildete Kohlendioxyd zur Behandlung des Gemisches aus Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd verwendet.
- 12) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige alkalische Lösung, die Schwefeldioxyd

absorbiert hat, als wässrige Absorptionslösung wiederverwendet.

- 13) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mutterlauge, aus der das Alkalicarbonat und das Alkalihydrogencarbonat entfernt worden sind, für die Herstellung der wäßrigen Alkalisulfidlösung verwendet.
- 14) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das abgetrennte Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat als Absorptionslösung wiederverwendet.
- 15) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die von den das Alkalidithionat enthaltenden Alkalischwefeloxyden abgetrennte Mutterlauge als wässrige Absorptionslösung für die weitere Behandlung von Abgasen und Rauchgasen verwendet.
- 16) Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden aus Abgasen und Rauchgasen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) das Abgas oder Rauchgas mit einer wässrigen Absorptionslösung behandelt, die einen Eisenchelatkomplex und ein Alkalisulfit enthält, und hierdurch Alkalischwefeloxyde, die ein Alkalidithionat enthalten, in der wässrigen Absorptionslösung bildet,
 - b) die gebildeten und angereicherten Alkalischwefeloxyde von einem Teil oder der gesamten Menge der wässrigen Absorptionslösung durch Kristallisation abtrennt,
 - c) die in der Stufe (b) erhaltene Mutterlauge als wässrige Absorptionslösung für die weitere Behandlung von Abgas und Rauchgas wiederverwendet,
 - d) die abgetrennten Alkalischwefeloxyde mit einem kohlenstoffhaltigen Material einer Zersetzungs- und Reduktionsreaktion bei einer Temperatur von wenigstens

700°C unterwirft und hierdurch ein Alkalisulfid und ein Gas, das Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthält, bildet,

- e) einen Teil oder die Gesamtmenge des Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltenden Gases mit einem Teil der wässrigen Absorptionslösung oder einer wässrigen Alkalilösung zusammenführt und hierdurch ein Kohlendioxyd enthaltendes, von Schwefeldioxyd freies Gas bildet,
 - f) Wasser und/oder die in der folgenden Stufe (h) der Abtrennung von Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat erhaltene Mutterlauge dem in der Stufe (d) gebildeten Alkalisulfid zusetzt und hierdurch abschreckt und eine wässrige Alkalisulfidlösung bildet,
 - g) die wässrige Alkalisulfidlösung mit dem in der Stufe (e) gebildeten Gas, das von Schwefeldioxyd freies Kohlendioxyd enthält, zusammenführt und hierdurch Schwefelwasserstoff und eine wässrige Aufschlammung bildet, die das Alkalicarbonat und das Alkalihydrogencarbonat enthält, und
 - h) das Alkalicarbonat und das Alkalihydrogencarbonat von der wässrigen Aufschlammung zur Wiederverwendung bei der Behandlung des Abgases oder Rauchgases abtrennt.
- 17) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einem Teil des in der Stufe (d) gebildeten, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltenden Gases und dem in der Stufe (g) gebildeten Schwefelwasserstoff elementaren Schwefel herstellt.

VON KREISLER SCHÖNWALD MEYER EISHOLD
FUES VON KREISLER KELLER SELTING

2833440

. 5 .

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
Dr.-Ing. Th. Meyer, Köln
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
Dr. J. F. Fues, Köln
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln

5 KÖLN 1 28. Juli 1978 Fu/Ax
DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF

Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha,
No. 2-6, Dojima-hama 1-chome, Kita-ku, Osaka, Japan

Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung
von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden
aus Abgasen und Rauchgasen.

Neue Rufnummer

13 10 41

809886/1017

Telefon: (02 21) 23 45 41 - 4 · Telex: 888 2307 dopa d · Telegramm: Dompotent Köln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Abgasen und Rauchgasen, die Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde einschließlich Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd u.dgl. enthalten, insbesondere ein Naßverfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden durch Behandlung von Abgasen und Rauchgasen, die Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde enthalten, mit einer wässrigen Absorptionslösung, die einen Eisenchelatkomplex und ein Alkalisulfit enthält, und Umwandlung der gebildeten und in der wässrigen Absorptionslösung angereicherten Alkalischwefeloxyde, die ein Alkalidithionat enthalten, in brauchbare und verwertbare Materialien.

Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde, die in Verbrennungs- und Rauchgasen aus Verbrennungsanlagen, z.B. Kesselanlagen und anderen Industriebetrieben frei werden, sind Verunreinigungen, die die Atmosphäre belasten. Die Entfernung dieser Verunreinigungen ist ein wichtiges Problem. Zur Entfernung dieser giftigen Gase wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen. Beispielsweise beschreibt die US-PS 3 984 522 die Verwendung einer wässrigen Lösung, die einen Eisenchelatkomplex und ein Alkalisulfit enthält, als Absorptionslösung bei einem Naßverfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden. Bei der großtechnischen Durchführung dieses Verfahrens fällt jedoch ein Alkalidithionat als Nebenprodukt in der Absorptionslösung an, wenn Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde aus Abgasen und Rauchgasen durch Absorption entfernt werden, so daß es erforder-

lich ist, das Alkalidithionat wirksam und wirtschaftlich zu behandeln und als brauchbares Material zu gewinnen. Gemäß der US-PS 4 044 101 wird das Alkalidithionat, das aus der Absorptionslösung durch Kristallisation gewonnen wird, thermisch zersetzt, wobei ein Alkalisulfat und Schwefeldioxyd gebildet werden, aus denen ein Alkalisulfit und Gips gewonnen werden. Das zurückgewonnene Alkalisulfit kann als Absorptionsmittel wiederverwendet werden, jedoch ist der als Nebenprodukt gebildete Gips kaum als nutzbares Material anzusehen.

Es ist ferner bekannt, daß durch thermische Zersetzung des Alkalidithionats gebildete Alkalisulfat, z.B. Natriumsulfat, im Zusammenhang mit dem Aufschluß beim Kraftzellstoffverfahren zu Natriumsulfid zu reduzieren.

Gegenstand der Erfindung ist die gleichzeitige Entfernung von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyden aus Abgasen und Rauchgasen nach einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Abgas oder Rauchgas mit einer wässrigen Absorptionslösung, die einen Eisenchelatkomplex und ein Alkalisulfit enthält, zusammenführt und hierbei Alkalischwefeloxyde, die ein Alkalidithionat enthalten, in der wässrigen Absorptionslösung bildet, die gebildeten und angereicherten Alkalischwefeloxyde von einem Teil oder der Gesamtmenge der wässrigen Absorptionslösung durch Kristallisation abtrennt und die abgetrennten Alkalischwefeloxyde zusammen mit einem kohlenstoffhaltigen Material einer Zersetzungs- und Reduktionsreaktion bei einer Temperatur von wenigstens etwa 700°C unterwirft und hierdurch ein Alkalisulfid und ein Gas, das Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthält, bildet.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann ferner eine Stufe, in der das Alkalisulfid in eine wässrige Lösung des Alkalisulfids umgewandelt wird, und eine Stufe, in der

die wässrige Lösung mit Kohlendioxyd umgesetzt wird und hierdurch ein Alkalicarbonat und Schwefelwasserstoff gebildet werden, umfassen.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die
5 Abbildungen erläutert.

Fig.1 und Fig.2 zeigen Fließschemas, die zwei Ausführungsformen des Verfahrens gemäß der Erfindung veranschaulichen.

Die Eisenchelatkomplexe, die als Absorptionsmittel für
10 die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, sind Komplex-Ionen oder ihre wasserlöslichen Salze, die durch Koordination des Eisen(III)-ions oder Eisen(II)-ions, das durch Auflösen einer Eisenverbindung wie Eisen(III)-sulfat, Eisen(II)-sulfat und Eisen(II)-chlorid
15 in Wasser gebildet wird, mit einem Chelatbildner, z.B. Aminopolycarbonsäure, gebildet werden. Die Eisen(III)-chelatkomplexe sind als Absorptionsmittel für Stickstoffoxyde wirksam, jedoch werden die Eisen(II)-chelatkomplexe durch Reduktion mit einem Alkalisulfit,
20 das in der wässrigen Absorptionslösung vorhanden ist, in die Eisen(III)-chelatkomplexe umgewandelt. Daher können neben den Eisen(III)-chelatkomplexen auch die Eisen(II)-chelatkomplexe und beliebige Gemische der Eisen(II)-chelatkomplexe für die Zwecke der Erfindung
25 verwendet werden.

Beispiele von Aminopolycarbonsäuren, die als Chelatbildner für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, sind Äthylendiamintetraessigsäure, Äthylendiamintetrapropionsäure, 1,2-Propylendiamintetraessigsäure,
30 Diäthylentriamin-N,N,N',N'',N'''-pentaessigsäure, N-Hydroxy-äthyläthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Nitrilotripropionsäure, Gemische dieser Säuren, Alkalisalze der Säuren und Gemische der Säuren und ihrer Alkalisalze. Von diesen Verbindungen werden

Äthylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und ihre Alkalisalze im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt.

5 Beispiele von Alkalisulfiten, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, sind Kaliumsulfit, Natriumsulfit, Kaliumhydrogensulfit und Natriumhydrogensulfit.

10 Da die Alkalihydrogensulfite durch Umsetzung des Schwefeldioxyds in einem Abgas oder Rauchgas mit einem Alkalicarbonat und einem Alkalihydrogencarbonat, die beim Verfahren gemäß der Erfindung im Kreislauf geführt und wiederverwendet werden, gebildet werden, können sie zweckmäßig als Alkalisulfite für die Zwecke der Erfindung verwendet werden.

15 Die wässrige Absorptionslösung gemäß der Erfindung enthält das Eisenion in einer Konzentration von etwa 0,05 bis 1,0 g-Ion, vorzugsweise etwa 0,05 bis 0,5 g-Ion pro Liter Lösung, die Aminopolycarbonsäure in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 2,0 Mol, vorzugsweise etwa
20 0,9 bis 1,5 Mol pro g-Ion des Eisenions, und das Alkalisulfit in einer Konzentration von etwa 0,05 bis 1,0 Mol, vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,7 Mol pro Liter Lösung.

25 Der pH-Wert der beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten wässrigen Absorptionslösung liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 4 bis 9, vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis 8.

30 Die den Eisenchelatkomples oder sein wasserlösliches Salz und das Alkalisulfit enthaltende wässrige Absorptionslösung gemäß der Erfindung wird mit dem Abgas oder Rauchgas, das Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde enthält, zusammengeführt, um das Schwefeldioxyd und die Stickstoffoxyde in der Lösung zu absorbieren. Die Temperatur der wässrigen Absorptionslösung und die Tempera-

5 tur, bei der das Abgas und Rauchgas mit der erfindungs-
gemäß verwendeten wässrigen Absorptionslösung zusammen-
geführt wird, liegt im allgemeinen im Bereich von etwa
40° bis 100°C, vorzugsweise im Bereich von etwa 50° bis
80°C. Die beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendete
Menge der wässrigen Absorptionslösung, die mit dem Abgas
und Rauchgas zusammengeführt wird, liegt im allgemeinen
im Bereich von etwa 0,5 bis 5 l/Nm³ Rauchgas pro Stunde,
vorzugsweise im Bereich von etwa 1 bis 4 l/Nm³ Rauchgas
10 pro Stunde.

Ein Teil oder die Gesamtmenge der wässrigen Absorptions-
lösung, die mit dem Abgas und Rauchgas in Berührung
gewesen ist, wird gekühlt und/oder eingeeengt, um die
gebildeten Alkalischwefeloxyde, die ein Alkalidithionat
15 enthalten, zu kristallisieren. Die Kristalle werden dann
aus der wässrigen Absorptionslösung abgetrennt. Die
Mutterlauge kann im Kreislauf geführt und als wässrige
Absorptionslösung wiederverwendet werden. Die abgetrenn-
ten Kristalle, die die Alkalischwefeloxyde enthalten, die
20 das Alkalidithionat enthalten, werden mit einem kohlen-
stoffhaltigen Material gemischt. Das Gemisch wird einer
Zersetzungs- und Reduktionsreaktion bei einer Temperatur
von wenigstens etwa 700°C unterworfen, wobei ein Alkali-
sulfid, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd gebildet und ge-
25 wonnen werden. Die gebildeten und in der wässrigen Absorp-
tionslösung angereicherten Alkalischwefeloxyde enthalten
zwar neben dem Alkalidithionat ein Alkalisulfat und ein
Sulfonsäurederivat von Ammoniak, z.B. ein Alkaliimidodi-
sulfonat (NH(SO₃M)₂, worin M ein Alkalimetall ist), je-
30 doch können diese Schwefeloxydverbindungen durch Kristal-
lisation zusammen mit dem Alkalidithionat oder getrennt
isoliert und durch die vorstehend beschriebene Reaktion
der thermischen Zersetzung und Reduktion in ein Alkali-
sulfid, Schwefeloxyd und Stickstoff umgewandelt werden.
35 Beispiele von kohlenstoffhaltigen Materialien, die bei

5 der Zersetzungs- und Reduktionsreaktion der das Alkalidithionat enthaltenden Alkalischwefeloxyde beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind Reduktionsmittel, deren Aschegehalt niedrig ist und die verhältnismäßig billig sind, z.B. Kohle, Koks und Petrolkoks, Materialien wie Erdgas, Methan und Kohlenoxyd sowie Rückstände des Holzzellstoffaufschlusses. Auch wenn diese kohlenstoffhaltigen Materialien mit schwefelhaltigen Stoffen verunreinigt sind, können sie für die
10 Zwecke der Erfindung ohne jedes Problem verwendet werden, da diese schwefelhaltigen Stoffe in den anschließenden Stufen wirksam abgetrennt und gewonnen werden.

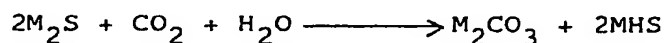
15 Das Erhitzen bei der Zersetzungs-Reduktionsreaktion kann im Rahmen der Erfindung nach jedem üblichen Verfahren der indirekten Beheizung erfolgen. Ferner kann ein Verfahren der Teilverbrennung eines Teils des zugesetzten kohlenstoffhaltigen Materials mit einem Gas, das molekularen Sauerstoff enthält, z.B. Luft, im Rahmen der Erfindung vorteilhaft angewendet werden.

20 Die erfindungsgemäß anwendbare Temperatur der Zersetzungs-Reduktionsreaktion beträgt im allgemeinen wenigstens etwa 700°C und liegt vom wirtschaftlichen Standpunkt vorzugsweise im Bereich von etwa 850° bis 1000°C. Wenn die Temperatur unter etwa 700°C liegt, sind die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Alkalisulfid
25 niedrig.

30 Beim Verfahren gemäß der Erfindung ist die Verwendung des bei der Zersetzung-Reduktionsreaktion gebildeten Gases, das sich bei hoher Temperatur befindet, zum Trocknen der das Alkalidithionat enthaltenden Alkalischwefeloxyde, um das anhaftende Wasser und das Kristallwasser vor der Zersetzung-Reduktionsreaktion zu entfernen, vom Standpunkt des Wärmewirkungsgrades vorteilhaft.

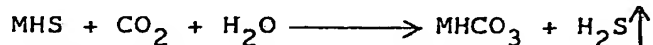
Ferner wird gemäß der Erfindung das in der beschriebenen Weise gebildete Alkalisulfid in eine wässrige Lösung umgewandelt, aus der die Feststoffe abfiltriert werden. Das Filtrat kann als solches ein Handelsprodukt sein oder durch Einengen zur Trockene in ein Handelsprodukt überführt werden. Außerdem kann das Filtrat mit Kohlendioxyd umgesetzt werden, wobei ein Alkalicarbonat und Schwefelwasserstoff gebildet werden. Für die Umsetzung des Alkalisulfids mit Kohlendioxyd wird zur Steigerung der Absorbierbarkeit des Kohlendioxyds in der wässrigen Lösung des Alkalisulfids und zur Führung der Reaktion bis zur Vollendung ein zweistufiges Verfahren bevorzugt.

Hierbei wird die erste Stufe bei einer Temperatur von etwa 60° bis 100°C durchgeführt, während der pH-Wert der wässrigen Lösung des Alkalisulfids bei etwa 9 bis 12 gehalten wird, wobei die folgende Hauptreaktion stattfindet:



Hierin ist M ein Alkalimetall, insbesondere Kalium oder Natrium.

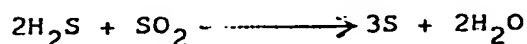
Die zweite Stufe wird bei einer Temperatur von etwa 60° bis 100°C durchgeführt, während der pH-Wert der wässrigen Lösung des Alkalisulfids bei etwa 7 bis 9 gehalten wird, wobei die folgende Hauptreaktion stattfindet:



Hierin hat M die oben genannte Bedeutung.

Der gebildete Schwefelwasserstoff kann entweder als elementarer Schwefel nach dem üblichen Kraus-Verfahren oder als Schwefelsäure gewonnen werden. Wenn ferner ein Teil des bei der vorherigen Zersetzungs-Reduktionsreaktion gebildeten, Schwefeldioxyd enthaltenden Gases bei der anschließenden Schwefelerzeugung nach dem Kraus-

Verfahren verwendet wird, kann das Kraus-Verfahren zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrades der Reinigung der Abgase und Rauchgase wie folgt vereinfacht werden:



- 5 Das beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendete Kohlendioxyd kann dem Kreislaufsystem von außen zugeführt werden. Ferner kann das Gasgemisch aus Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, das als Nebenprodukt bei der Zersetzungs-Reduktionsreaktion der das Alkalidithionat
- 10 enthaltenden Kristalle mit einem kohlenstoffhaltigem Material gebildet wird, als Ausgangsmaterial für Kohlendioxyd verwendet werden. Wenn dieses Gasgemisch mit einer wässrigen Alkalilösung zusammengeführt wird, wird das Schwefeldioxyd durch Absorption in der
- 15 wässrigen Alkalilösung entfernt, und als Ergebnis ist Kohlendioxyd, das frei von Schwefeldioxyd ist, erhältlich.

- Beispiele von wässrigen alkalischen Lösungen, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, sind
- 20 wässrige Lösungen von Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd und Lösungen, die Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde absorbieren.

- Bei Verwendung einer wässrigen Kaliumcarbonat- oder Natriumcarbonatlösung als wässrige alkalische Lösung
- 25 wird Kohlendioxyd in der wässrigen alkalischen Lösung durch Reaktion zwischen dem Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat und Schwefeldioxyd gebildet. Dieses Kohlendioxyd vereinigt sich mit dem bereits im Gasgemisch vorhandenen Kohlendioxyd. Bei Verwendung von Absorptions-
- 30 lösungen für Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde wird Kohlendioxyd auf Grund der Anwesenheit eines Alkalicarbonats und eines Alkalihydrogencarbonats zusätzlich zum Alkalisulfit, die mit Schwefeldioxyd reagieren, gebildet. Die bei dieser Reaktion verwendete Absorptionslösung

wird somit durch Absorption von Schwefeldioxyd an Alkalisulfit angereichert und kann daher vorteilhaft wiederverwendet und als Absorptionslösung im Kreislauf geführt werden. Gemäß der Erfindung wird somit die
5 Absorptionslösung vorzugsweise zur Entfernung von Schwefeldioxyd aus dem Gasgemisch verwendet.

Die Aufschlammung, die das Alkalicarbonat und das Alkali-
hydrogencarbonat enthält, die bei der Reaktion zwischen
der wässrigen Alkalisulfitlösung und Kohlendioxyd ge-
10 bildet worden sind, kann entweder als solche oder nach
Einengung oder in Form von Feststoffen, die durch Kri-
stallisation daraus abgetrennt werden, als Alkaliquelle
für die Absorptionslösung verwendet werden.

Die Mutterlauge, aus der das Alkalicarbonat und das
15 Alkalihydrogencarbonat entfernt worden sind, enthält
ein Alkalisulfit und Alkalihydrogensulfit und kann als
Kühlmittel und Lösungsmittel für das geschmolzene Al-
kalisulfit aus der Zersetzungs-Reduktionsreaktion ver-
wendet werden.

20 Gemäß der Erfindung werden zuerst die Stickstoffoxyde
und Schwefeldioxyd in der Absorptionslösung absorbiert,
worauf die Stickstoffoxyde als Stickstoffgas aus dem
Reinigungssystem gemäß der Erfindung als Abgase abge-
führt werden und das Schwefeldioxyd als Schwefelwasser-
25 stoff aus dem System abgeführt wird. Gegebenenfalls
kann das Schwefeldioxyd in elementaren Schwefel oder
Schwefelsäure umgewandelt werden. Das Alkalisulfit,
Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, die durch die Zerset-
zungs- und Reduktionsreaktion gebildet werden, werden
30 in ein Alkalisulfit, Alkalicarbonat und Alkalihydrogen-
carbonat umgewandelt. Diese Umwandlung kann unter Ver-
wendung der innerhalb des Kreislaufsystems vorhandenen
Materialien durchgeführt werden. Ferner können alle
bei dieser Umwandlung gebildeten Produkte mit der Ab-

sorptionslösung vereinigt, wiederverwendet und innerhalb des Systems gemäß der Erfindung im Kreislauf geführt werden, ohne daß wesentliche nachteilige Nebenreaktionen verursacht werden.

- 5 Durch die Erfindung wird somit ein ausgezeichnetes geschlossenes System zur Behandlung von Abgasen und Rauchgasen, die Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde enthalten, verfügbar.

- 10 Zum besseren Verständnis der Erfindung werden nachstehend bevorzugte Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die in den Abbildungen dargestellten Fließschemas beschrieben.

- 15 Zunächst sei die Gewinnung eines Alkalisulfids und eines Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltenden Gases gemäß der Erfindung ausführlicher erläutert.

- 20 Die in Fig.1 dargestellte Ausführungsform des Systems gemäß der Erfindung umfaßt eine Absorptionskolonne I, einen Kreislaufbehälter II für die Absorptionslösung, ein Kristallisationsgefäß III, einen Abscheider IV, einen Trockner V und einen Reduktionsofen VI.

- 25 Ein Rauchgas einer mit Kohle als Brennstoff arbeitenden Kesselanlage u.dgl. wird nach Kühlung und Entstaubung in einer Vorwäsche o.dgl. der Absorptionskolonne I durch den Eintritt 1 zugeführt und im Gegenstrom mit einer auf dem Wege II-3-I aus dem Kreislaufbehälter II zugeführten Absorptionslösung in Berührung gebracht. In der Absorptionskolonne II werden Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde durch Absorption aus dem Rauchgas entfernt. Das gereinigte Gas wird aus dem Austritt 2 abge-
30 führt. Die Absorptionslösung aus der Absorptionskolonne I wird zum Kreislaufbehälter II geführt und etwa 5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von etwa 40° bis 100°C darin gehalten. Nach Einstellung der Absorptionslösung

auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 9 durch ein durch den Eintritt 4 zugeführtes Alkalicarbonat wird die Absorptionslösung in die Absorptionskolonne I zurückgeführt, um Schwefeldioxyd und Stickstoffoxyde aus dem Gas zu entfernen. Ein Teil der Absorptionslösung wird auf dem Wege II-5-III dem Kristallisationsgefäß III zugeführt, wo das Alkalidithionat und seine Hydrate in der Absorptionslösung durch Einengen durch Eindampfen und/oder durch Kühlen kristallisiert werden. Die Aufschlammung, die die gebildeten Kristalle enthält, wird dem Abscheider IV auf dem Wege III-7-IV zugeführt. Im Abscheider IV werden die Kristalle von der Aufschlammung abgetrennt und auf dem Wege IV-8-V in den Trockner V eingeführt, während die Mutterlauge auf dem Wege IV-6-II in den Kreislaufbehälter II zur Wiederverwendung als Absorptionslösung zurückgeführt wird. Im Trockner V werden das an den Kristallen des Alkalidithionats und der Hydrate haftende Wasser und das Kristallwasser mit einem Gas von hoher Temperatur entfernt, das im Reduktionsofen VI gebildet und aus dem Reduktionsofen VI auf dem Wege VI-13-V zugeführt wird, während ein Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltendes Gas vom Austritt 14 abgezogen wird. Eine vorgeschriebene Menge eines kohlenstoffhaltigen Materials, das durch den Eintritt 10 zugeführt wird, wird den vom Trockner durch Leitung 9 abgezogenen Kristallen zugeführt. Das Gemisch wird durch Leitung 11 in den Reduktionsofen VI eingeführt und dort auf eine Temperatur von wenigstens etwa 700°C erhitzt. Um diese Temperatur aufrecht zu erhalten, wird dem Reduktionsofen VI Luft durch den Eintritt 12 zugeführt, so daß ein Teil des kohlenstoffhaltigen Materials verbrannt wird. Das Hochtemperaturgas, das Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, das durch die Zersetzungs-Reduktionsreaktion und die Teilverbrennung eines Teils des kohlenstoffhaltigen Materials im Reduktionsofen VI gebildet worden ist, enthält, wird durch Leitung 13 in den

Trockner V eingeführt, während ein geschmolzenes Gemisch, das das durch die Zersetzungs-Reduktionsreaktion gebildete Alkalisulfid enthält, vom Austritt 15 abgezogen wird.

- 5 Nachstehend wird die Gewinnung von Alkalicarbonat und Schwefelwasserstoff aus dem im vorstehend beschriebenen, in Fig.1 dargestellten System erhaltenen Alkalisulfid erläutert.

10 Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist in Fig.2 dargestellt. Hier bezeichnen die Bezugsziffern I, II, III, IV, V und VI die gleichen Anlageteile wie in Fig.1. Mit VII ist eine Absorptionskolonne für Schwefeldioxyd, mit VIII ein Gefäß zum Abschrecken und Auflösen eines geschmolzenen Gemisches, das ein Alkalisulfid enthält, 15 in Wasser, mit IX ein Filter, mit X ein erster Konverter, mit XI ein zweiter Konverter, mit XII ein Abscheider zur Trennung von Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat bezeichnet, während die Bezugsziffern 1 bis 15 die gleichen Bedeutungen wie in Fig.1 haben.

- 20 Das vom Reduktionsofen VI abgezogene geschmolzene Gemisch, das das Alkalisulfid enthält, wird durch Leitung 15 in das Gefäß VIII eingeführt, wo dem Gemisch Wasser, das vom Eintritt 21 auf dem Wege 21-22-VIII zugeführt wird, und die vom Abscheider XII auf dem Wege XII-29-22-VIII zugeführte Mutterlauge zugesetzt und das Gemisch 25 abgeschreckt wird, wobei eine wässrige Lösung des Alkalisulfids gebildet wird. Die Lösung wird dann durch Leitung 20 auf das Filter IX aufgegeben. Hier werden Asche und nicht umgesetztes kohlenstoffhaltiges Material abgetrennt und durch den Austritt 23 ausgetragen. Die von 30 unlöslichen Bestandteilen befreite wässrige Alkalisulfidlösung wird zuerst in den Konverter X eingeführt. Ferner wird ein Teil des aus dem Trockner V abgezogenen, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltenden Gases auf 35 dem Wege V-17-VII in die Absorptionskolonne VII einge-

führt, wo das Schwefeldioxyd durch Absorption mit einem
auf dem Wege II-16-VII zugeführten Teil der Absorptions-
lösung entfernt wird. Das Kohlendioxyd enthaltende Gas
wird auf dem Wege VII-18-X dem ersten Konverter X zuge-
5 führt, während die Absorptionslösung auf dem Wege
VII-19-II in die Absorptionskolonne II zur Wiederverwen-
dung beim Absorptionsprozess zurückgeführt wird. Das aus
dem Trockner V ausgetragene, Schwefeldioxyd und Kohlen-
dioxyd enthaltende restliche Gas wird vom Austritt 14
10 abgezogen und einem üblichen, in Fig.2 nicht dargestell-
ten Verfahren zur Umwandlung von Schwefeldioxyd in
Schwefelwasserstoff und anschließend in elementaren
Schwefel zugeführt.

Im ersten Konverter X wird die auf dem Wege IX-24-X
15 zugeführte Alkalisulfidlösung mit dem auf dem Wege
VII-18-X zugeführten Kohlendioxyd enthaltenden, vom
Schwefeldioxyd befreiten Gas zusammengeführt, wobei das
Kohlendioxyd darin absorbiert und der pH-Wert
der wässrigen Alkalisulfidlösung auf etwa 9 bis 10
20 eingestellt wird. Die hierbei erhaltene wässrige Lösung
mit einem pH-Wert von etwa 9 bis 10 wird durch Leitung 26
in den zweiten Konverter XI eingeführt und mit einem
auf dem Wege X-25-XI zugeführten, nicht umgesetztes
Kohlendioxyd enthaltenden Gas zusammengeführt, wobei der
25 pH-Wert der wässrigen Lösung auf etwa 8 bis 9 einge-
stellt wird. Das im zweiten Konverter XI gebildete,
Schwefelwasserstoff enthaltende Gas wird durch den Aus-
tritt 28 abgezogen und einem in Fig.2 nicht dargestell-
ten üblichen Verfahren zur Umwandlung von Schwefelwasser-
stoff in elementaren Schwefel zugeführt.
30

Eine Aufschlammung, die Alkalicarbonat und ein Alkali-
hydrogencarbonat sowie nicht umgesetztes Alkalisulfid
und nicht umgesetztes Alkalihydrogensulfid enthält, wird
aus dem zweiten Konverter XI abgezogen und durch Leitung
35 27 dem Abscheider XII zugeführt, wo das Alkalicarbonat

und das Alkalihydrogencarbonat in Form eines Kuchens abgetrennt und auf dem Wege XII-30-II der Absorptionskolonne II zur Wiederverwendung im Absorptionsprozess zugeführt werden. Andererseits wird die Mutterlauge, die das Alkalisulfid und Alkalihydrogensulfid enthält, auf dem Wege XII-29-22-VIII in den Behälter VIII zur Wiederverwendung zurückgeführt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele ausführlicher erläutert.

10

Beispiel 1

Das in Fig.1 veranschaulichte Verfahren wurde bei diesem Versuch angewandt. Ein Rauchgas, das aus einer Kohle verbrennenden Kesselanlage stammte und 2200 ppm Schwefeldioxyd, 300 ppm Stickstoffoxyde und 4,8 Vol-% molekularen Sauerstoff enthielt, wurde in einer Menge von 1000 Nm³ mit einer als Absorptionslösung dienenden wässrigen Lösung behandelt, die pro Liter 0,2 Mol eines Eisen-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexes, 0,3 bis 0,4 Mol Natriumsulfit, 0,8 Mol Natriumsulfat und 0,6 Mol Natriumdithionat enthielt. Eine Füllkörperkolonne mit einer Höhe von 5 m und einem Durchmesser von 0,6 m wurde als Absorptionskolonne I und ein Tank mit einem Volumen von 1 m³ als Kreislauftank II für die Absorptionslösung verwendet. Die Behandlung des Rauchgases wurde bei einem Verhältnis von Flüssigkeit zu Gas von 10 l/Nm³ während einer Reduktionszeit von 6 Minuten durchgeführt, während die Absorptionslösung bei 55° bis 60°C und durch Zuführung von Natriumcarbonat in einer Menge von etwa 54 Mol/l durch den Eintritt 1 bei pH 6 bis 6,5 gehalten wurde. Als Ergebnis sank die Konzentration des Schwefeldioxyds in dem durch Leitung 2 austretenden behandelten Rauchgas auf 20 ppm, d.h. der Anteil des entfernten Schwefeldioxyds betrug 99%, und die Konzentration der Stickstoffoxyde in dem durch Leitung 2 austretenden behandelten Rauchgas sank auf 30 ppm, d.h. der entfernte Anteil der

35

809886/1017

Stickstoffoxyde betrug 90%. Das behandelte Rauchgas war somit im wesentlichen frei von Verunreinigungen und Schadstoffen. Bei dieser Behandlung betrug die gebildete Natriumdithionatmenge etwa 44 Mol/Std. und die gebildete Natriumsulfatmenge etwa 10 Mol/Std.

Ein Teil der Absorptionslösung wurde in einer Menge von 110 l/Std. in das Kristallisationsgefäß III eingeführt und darin auf 10°C gekühlt. Die das kristallisierte Natriumdithionat enthaltende Aufschlammung wurde dem Abscheider IV zugeführt, wo die Kristalle von der Flüssigkeit abfiltriert wurden, wobei Kristalle mit der nachstehend genannten Zusammensetzung in einer Menge von 14,5 kg/Std. erhalten wurden. Andererseits wurden durch Rückführung des Filtrats in die Absorptionskolonne II die Anfangszusammensetzung und das Absorptionsvermögen der Absorptionslösung aufrecht erhalten.

| <u>Zusammensetzung der Kristalle</u> | |
|-------------------------------------------------------------|---------------|
| <u>Komponente</u> | <u>Gew.-%</u> |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 70 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 25 |
| H_2O | 5 |

Ein Teil der Kristalle wurde bei 120°C getrocknet. Dann wurden 200 g der Kristalle mit 55 g feingemahlener Kohle der folgenden Zusammensetzung gemischt:

| <u>Komponente</u> | <u>Gew.-%</u> |
|---------------------|---------------|
| C | 67.5 |
| H_2 | 5.5 |
| S | 3.5 |
| O_2 | 8.0 |
| Asche | 12.0 |
| Wasser | 2.0 |
| Andere Bestandteile | 1.5 |

809886/1017

Das Gemisch wurde in ein Quarzglasgefäß von 50 mm Durchmesser und 300 mm Höhe gegeben und im Elektroofen 30 Minuten bei 900°C erhitzt. Das gebildete Gas wurde vom oberen Ende des Quarzglasgefäßes abgezogen. Nach der Reaktion wurde das Gefäß gekühlt und das Reaktionsprodukt aus dem Gefäß entnommen. Es hatte die folgende Zusammensetzung:

| | <u>Komponente</u> | <u>Gew.-%</u> |
|----|-----------------------------------------------|---------------|
| | Na ₂ S | 94.6 |
| 10 | Na ₂ S ₂ O ₃ | 1.9 |
| | Na ₂ SO ₃ | 3.5 |
| | Na ₂ SO ₄ | 0 |

Das gebildete Gas enthielt 0,80 Mol SO₂ und hatte die folgende Zusammensetzung:

| | | |
|----|-----------------|----------|
| 15 | SO ₂ | 33 Vol-% |
| | CO ₂ | 67 Vol-% |

Beispiel 2

Das in Fig.2 veranschaulichte Verfahren wurde bei diesem Versuch angewandt. Ein Rauchgas, das aus einer Kohle verbrennenden Kesselanlage stammte und 2200 ppm Schwefeldioxyd, 600 ppm Stickstoffoxyde und 4,8 Vol-% molekularen Sauerstoff enthielt, wurde in einer Menge von 1000 Nm³/Std. mit einer als Absorptionslösung dienenden wässrigen Lösung behandelt, die pro Liter 0,2 Mol eines Eisen-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexes, 0,3 bis 0,4 Mol Natriumsulfit, 0,6 Mol Natriumsulfat und 0,6 Mol Natriumdithionat enthielt. Die gleiche Kolonne und der gleiche Tank wie in Beispiel 1 wurden als Absorptionskolonne I und Tank II für die Absorptionslösung verwendet. Das Rauchgas wurde während einer Reduktionszeit von 10 Minuten behandelt, während die Absorptionslösung bei 55° bis 60°C und bei pH 6 bis 6,5 gehalten wurde. Als

Ergebnis sank die Konzentration von Schwefeldioxyd in dem bei 2 austretenden behandelten Rauchgas auf 20 ppm, d.h. der entfernte Anteil des Schwefeldioxyds betrug 99%, und die Konzentration der Stickstoffoxyde sank auf 60 ppm, d.h. der entfernte Anteil betrug 90%.

Ein Teil der Absorptionslösung wurde in einer Menge von 110 l/Std. in das Kristallisationsgefäß III eingeführt und darin auf 10° bis 15°C gekühlt. Die Natriumdithionat mit 2 Mol Kristallwasser und Natriumsulfat mit 10 Mol Kristallwasser enthaltende Aufschlämmung wurde dem Abscheider IV zugeführt und in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge wurde durch Leitung 6 zum Kreislauftank II für die Absorptionslösung zur Wiederverwendung als Absorptionslösung zurückgeführt. Die abgetrennten Kristalle enthielten 70 Gew.-% Natriumdithionat mit 2 Mol Kristallwasser und 25 Gew.-% Natriumsulfat mit 10 Mol Kristallwasser. Die wasserhaltigen Kristalle fielen in einer Gesamtmenge von etwa 18 kg/Std. an. Die in dieser Weise gebildeten Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und durch Leitung 8 in den Trockner V eingeführt. Nach Entfernung des anhaftenden Wassers und des Kristallwassers der Kristalle mit einem Gas von hoher Temperatur, das im Reduktionsofen VI gebildet und durch Leitung 13 zugeführt wurde, wurden die getrockneten Kristalle dem Reduktionsofen VI zugeführt. Etwa 50 Vol-% des aus dem Trockner V austretenden, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltenden Gases wurden durch Leitung 17 in die Absorptionskolonne VII eingeführt, wo das Schwefeldioxyd durch Waschen mit einem Teil der Absorptionslösung, die durch Leitung 16 in einer Menge von etwa 1 m³/Std. zugeführt wurde, entfernt wurde. Das aus der Absorptionskolonne VII austretende, Kohlendioxyd enthaltende Gas wurde durch Leitung 18 in den ersten Konverter X eingeführt, während die Absorptionslösung aus der Absorptionskolonne VII durch Leitung 19 in den

Kreislauftank II zur Wiederverwendung als Absorptionslösung zurückgeführt wurde. Das aus dem Trockner V abgezogene, 30 Mol Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltende restliche Gas wurde vom Austritt 14 abgezogen und
5 einem Verfahren zur Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelwasserstoff und Bildung von elementarem Schwefel zugeführt.

Die das Natriumdithionat in einer Menge von 52 Mol/Std. und Natriumsulfat in einer Menge von 13 Mol/Std. enthaltenden Kristalle aus dem Trockner V wurden mit feingemahlener Kohle, die durch den Eintritt 10 in einer Menge von etwa 35 kg/Std. zugeführt wurde, versetzt und gut gemischt. Diese Kohlemenge entsprach ungefähr der
10 1,5-fachen Kohlenstoffmenge, die zur vollständigen Reduktion stöchiometrisch notwendig war. Das Gemisch wurde durch Leitung 11 in den Reduktionsofen VI eingeführt. Im Reduktionsofen VI wurde das Gemisch bei einer Temperatur von 850° bis 950°C erhitzt. Zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur wurde ein Teil der feingemahlener Kohle durch Zuführung von Luft durch den Eintritt 12 verbrannt.
15 20

Ein Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd enthaltendes Hochtemperaturgas, das durch die Zersetzungs- und Reduktionsreaktion und die Teilverbrennung der feingemahlener Kohle erhalten worden war, wurde in den Trockner V eingeführt. Andererseits wurde ein geschmolzenes Gemisch, das Natriumsulfid enthielt, abgezogen und durch Leitung 15 zur Abschreckung und Auflösung der Schmelze in Wasser dem Gefäß VIII zugeführt, wo dem geschmolzenen Gemisch
25 Wasser, das durch den Eintritt 21 zugeführt wurde, und die von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat im Abscheider XII befreite Mutterlauge zugesetzt und das geschmolzene Gemisch abgeschreckt wurde, wobei eine wässrige Natriumsulfidlösung gebildet wurde. Diese wässrige Lösung wurde durch Leitung 20 dem Filter IX zuge-
30 35

führt, wo Asche und nicht umgesetzte feingemahlene Kohle von der wässrigen Natriumsulfidlösung abgetrennt und durch Leitung 23 abgezogen wurden. Die wässrige Lösung wurde durch Leitung 24 dem ersten Konverter X
5 zugeführt.

In den ersten Konverter X wurde durch Leitung 18 das von Schwefeldioxyd befreite, Kohlendioxyd enthaltende Gas eingeführt. Das Kohlendioxyd wurde in der wässrigen Natriumsulfidlösung absorbiert, und der pH-Wert der
10 wässrigen Lösung wurde auf 9 bis 10 eingestellt. Die wässrige Lösung mit dem pH-Wert von 9 bis 10 wurde durch Leitung 26 dem zweiten Konverter XI zugeführt, wo es mit dem auf dem Wege X-25-XI zugeführten Gas, das nicht umgesetztes Kohlendioxyd enthielt, in Berührung gebracht
15 wurde, wobei die wässrige Lösung auf pH 8 bis 9 eingestellt wurde. Das Gas, das im zweiten Konverter XI in einer Menge von 65 Mol/Std. gebildeten Schwefelwasserstoff enthielt, wurde vom Austritt 28 abgezogen und einem Verfahren zur Umwandlung von Schwefelwasserstoff in
20 elementaren Schwefel zugeführt.

Die vom zweiten Konverter XI abgezogene Aufschlammung, die Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat sowie nicht umgesetztes Natriumsulfid und Natriumhydrogensulfid enthielt, wurde in den Abscheider XII eingeführt,
25 wo das Natriumcarbonat in einer Menge von 33 Mol/Std. und das Natriumhydrogencarbonat in einer Menge von 65 Mol/Std. abgetrennt wurden. Der das Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthaltende Kuchen wurde in die Absorptionskolonne II zur Wiederverwendung als
30 wässrige Absorptionslösung zurückgeführt, während die Natriumsulfid und Natriumhydrogensulfid enthaltende Mutterlauge durch Leitung 29 und 22 in den Behälter VIII zur Wiederverwendung in der oben beschriebenen Weise zurückgeführt wurde.

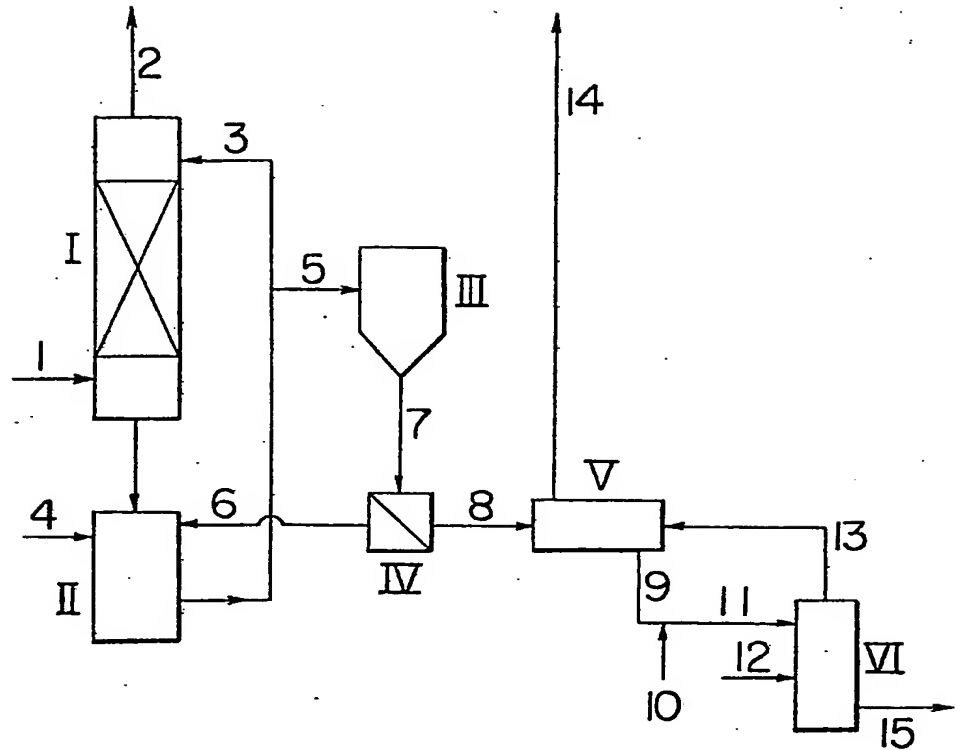
25
Leérseite

2833440

-27-

Nummer: 28 33 440
 Int. Cl. 2: B 01 D 53/34
 Anmeldetag: 29. Juli 1978
 Offenlegungstag: 8. Februar 1979

FIG. 1



809886/1017

FIG. 2

